

# 苄基型醇催化氢解反应

刘晓晖 王新宏 卢冠忠\*

(华东理工大学工业催化研究所 上海 200237)

**摘 要** 简要介绍了苄基型醇催化氢解的方法、催化剂和催化反应的机理。内容包括了用分子氢催化氢解反应, 取代基、溶剂及卤代芳烃等因素对直接催化氢解反应的影响; 用非分子氢的催化转移氢解反应, 非分子氢氢源给氢能力的强弱; 有机电化学在醇氢解方面的应用等。

**关键词** 苄基型醇 氢解 催化剂 反应机理

## Catalytic Hydrogenolysis of the Benzyl-type Alcohols

Liu Xiaohui, Wang Xinhong, Lu Guanzhong

(Research Institute of Industrial Catalysis, Eastchina University of Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** The methods, catalysts and reaction mechanism of the hydrogenolysis of benzyl-type alcohols are reviewed. The contents consist of hydrogenolysis with  $H_2$ , the effect of substituents, solvents, aryl halides on the reaction; the catalytic transfer hydrogenolysis with hydrogen donors, hydrogen-donating abilities of various formate salts; and the application of the organic electrochemistry at hydrogenolysis of benzyl-type alcohols.

**Key words** Benzyl-type alcohols, Hydrogenolysis, Catalyst, Mechanism

苄基型醇是研究苄基-氧催化氢解的一种很好的模型化合物。苄基-氧的催化氢解反应在由相应的手性醇制备手性烃方面具有很大的潜在的应用价值。同时, 苄基可作为醇类、羧酸类及胺类的一种很有用的保护基团, 尤其在肽化学的制备方面。

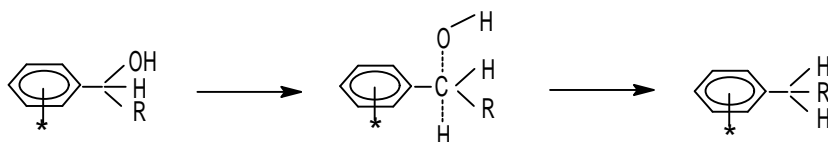
现结合笔者对 $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苯甲醇的氢解研究, 对苄基型醇的催化氢解作简要介绍。

### 1 直接氢气氢解

#### 1.1 反应历程

Kieboom 等<sup>[1]</sup>研究苄醇衍生物在 Pd/C 上的氢解实验发现, 苄基型醇的氢解历程可从伯、仲醇和叔醇两种情况来考虑。

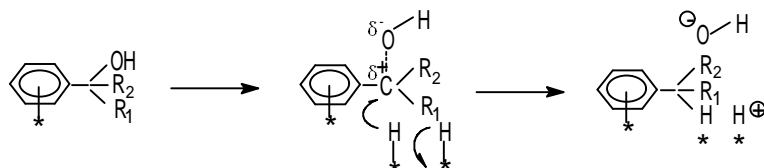
伯、仲醇的氢解是一种氢化物从催化剂表面, 向苄基碳原子亲核进攻的取代反应, 符合  $S_N2$  型反应机理, 可表示为:



Takagi 等<sup>[2]</sup>用分子轨道 (MO) 方法对苄基醇的氢解反应进行了模拟计算, 认为苄基醇羟基的氢解历程为: 质子  $H^+$  与 OH 官能团上的 O 原子作用, 形成中间态, 而另一原子 H 既不能加在 OH 上, 也不能加在与 OH 相连的 C 上, 只能进攻中间态( $-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ ), 然后分解生成甲苯和水。

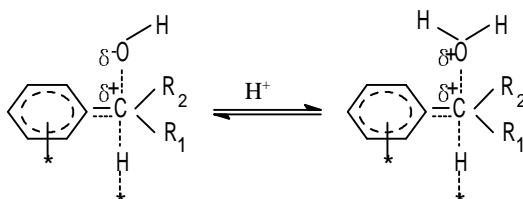
这与  $S_N2$  反应历程是一致的。

叔醇氢解的历程则可用  $S_N1$  反应机理来解释。首先 C—O 键断裂, 形成的正碳离子与催化剂表面的 H 反应, 即离去基团 ( $-\text{OH}$ ) 作为阴离子在苄基碳上被钨表面的氢化物进攻而取代。同时, 催化剂表面邻近的 H 进入溶液中形成一个质子, 与  $-\text{OH}$  反应生成水。反应过程中过渡态分子键的断裂比键的形成的可能性更大, 其过程可描述为:



$S_N1$  类型反应具有很强的立体选择性, 因为 (1)  $R_1$  和  $R_2$  基团与催化剂表面的立体相互作用使得绕  $C_{\text{aryl}}-\text{C}$  键的翻转困难; (2) 催化剂表面氢的进攻方式是唯一的。

苄基乳酸  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$  由于羧基的吸电子作用, 氢解反应速率慢,  $k < 0.002 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  (催化剂), 苄醇  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  的氢解反应速率为  $k = 6.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  (催化剂); 而 4-甲氧基二苯甲醇  $\text{C}_6\text{H}_5(4-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{CHOH}$  由于 4-甲氧基的作用, 氢解速率得到提高,  $k = 4.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  (催化剂)<sup>[1]</sup>, 这说明在氢解反应中存在缺电子苄基碳的过渡态。过渡态分子的氢解可描述为:



苄基 C 上的 p 空轨道与苯环上的  $\pi$  轨道发生了非常重要的重叠。

$S_N1$  与  $S_N2$  两种反应机理的一个重要区别是,  $S_N1$  类型反应的过渡态分子需要更多的电子。仲醇的 Hammett  $\rho$  值 (-0.37) 表明反应中没有涉及高电荷结构, 即羟基官能团被氢化物直接取代, 符合  $S_N2$  类型反应机理。叔醇氢解的 Hammett  $\rho$  值为 -1.43, 说明过渡态分子的苄基碳上确实有更多的电荷, 但是并没有产生苄基阳离子, 否则会出现 -3 ~ -4 的 Hammett  $\rho$  值。虽然叔醇氢解反应不是真正通过  $S_N1$  机理进行的, 但在氢化物进攻苄基碳时, C—O 键至少发生了部分断裂。

随着  $\beta$ -甲基基团数的增加, 醇氢解的反应速率迅速减少, 这与  $S_N2$  均相取代反应中  $\beta$ -甲基基团所起的作用惊人的相似 (见表 1), 似乎氢解反应属于  $S_N2$  类型反应。但  $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苄醇的反应速率较由  $S_N2$  历程所预期的反应速度要快得多, 显然, 正如前所下的结论, 从伯醇到叔醇, 反应越来越趋向  $S_N1$  类型反应机理。

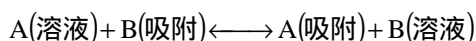
表 1  $\beta$ -取代基团对氢解和  $S_N2$  取代反应的速率常数  $k$  的影响<sup>[1]</sup>Tab.1 Effect of  $\beta$ -methyl substitution on the relative rates of hydrogenolysis and  $S_N2$  displacement reactions

反应类型	底物	$k \times 10^6 / \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (催化剂)			
		$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$
氢解	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	1.0	0.47	0.031	<0.0011
$S_N2$ 取代	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \\   \\ \text{H} \end{array}$	1.0	0.4	0.03	0.00001

Wei 等<sup>[3]</sup>却认为醇氢解的机理可能是醇脱水生成烯烃, 然后氢原子在载体表面与烯烃加成生成烷烃。虽然实验中未检测到烯烃中间态 (预计是稳定的), 但他们认为可能是表面的脱水、加氢相继迅速发生, 来不及看到烯烃物种。但是, Ranade 等<sup>[4]</sup>的研究表明, Rh/C 催化剂对苄基型醇类氢解反应的催化活性高于 Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂。如果氢解首先是醇脱水的话, 脱水需酸活性位,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在高温下正是很好的脱水催化剂, 然而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载催化剂时对醇的氢解程度很小, 而且将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入反应混合物中并未促进氢解, 这说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  没有参与到氢解反应中。另外, 铈黑对氢解也有一定的催化活性, 这说明氢解历程不应该是分脱水、加氢两步进行的。

## 1.2 反应动力学

苄基型醇氢解反应的初始速率与反应物的浓度无关, 为零级反应。但由于产物芳烃的共吸附作用, 随着反应的进行和芳烃生成量的增加, 氢解反应的速度会逐渐减小<sup>[5]</sup>。这可以用醇 (A) 和生成物芳烃 (B) 的吸附式来描述<sup>[1]</sup>:



若以  $q_A$ 、 $q_B$  代表 A、B 在催化剂活性表面的覆盖率,  $C_A$ 、 $C_B$  代表 A、B 在溶液中的浓度, 则上述吸附式的吸附平衡常数  $K$  为:

$$K = \frac{q_A C_B}{q_B C_A}$$

吸附平衡随着反应的不进行向左移动, A 可利用的催化剂表面减小, 吸附量减少。氢解反应速率的大小取决于 A 吸附量的多少, 即

$$r_t = r_0 q_A$$

其中  $r_0$ 、 $r_t$  分别为 0 时刻和  $t$  时刻氢解反应的速率。若认为催化剂表面只存在 A、B 的竞争吸附, 那么

$$\theta_A + \theta_B = 1$$

联立上述等式有

$$C_B / C_A = K(r_0 / r_t - 1)$$

实验证明氢解反应符合上述关系式,  $K$  值在 0.7~2.4 范围内变化。

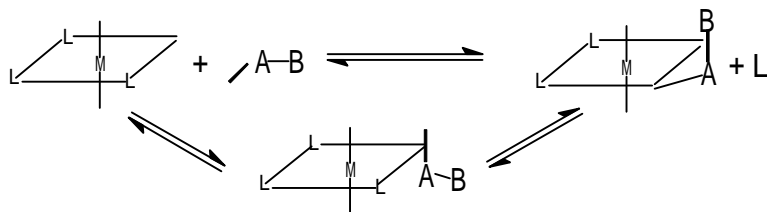
另外, 氢解反应是关于催化剂的一级反应。若假设反应也是关于氢压的一级反应, 那么反应速率常数  $k$  可按式计算<sup>[1]</sup>:

$$k = 203 \times 10^{-6} \frac{P}{(p - p_s)Tw} \left( \frac{dV}{dt} \right)_0 \quad (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} (\text{催化剂}))$$

式中压力  $p$  的单位为 mmHg,  $p_s$  为溶剂的饱和蒸气压,  $w$  是催化剂的量 (g),  $(dV/dt)_0$  是  $p$  压力、 $T(^{\circ}\text{C})$  温度下氢气的摄取量。关于氢压的一级反应动力学实验数据与上式拟合较好, 只有很小程度上的偏差。

### 1.3 催化剂

对于苄基型醇的氢解反应, 均相催化剂的活性很低。因为 C—O 的  $\sigma$  键本身同均相催化剂的金属原子间, 不能达到充分程度的键合; 同时 C—O 上的芳基因空间障碍, 将阻隔反应物进入催化剂的空位, 从而妨碍 C—O 的  $\sigma$  键和金属原子间的进一步相互作用。如果一个配位基与反应物的芳基之间发生交换的话, 则均相催化剂原则上也是可以具有活性的, 其过程可以描述为:



近年来已有为数不多的具有氢解活性的均相催化剂的报道。如用  $\text{HAICl}_2$  (通过  $\text{AlCl}_3\text{-LiAlH}_4$  制备) 作催化剂能氢解苄基型醇生成相应的烷烃<sup>[6]</sup>, 但  $\text{AlCl}_3$  与  $\text{LiAlH}_4$  的物质的量之比对反应活性影响很大, 当  $n(\text{AlCl}_3):n(\text{LiAlH}_4) > 3:1$  时, 甲基苄醇在室温下很快被还原; 当  $n(\text{AlCl}_3):n(\text{LiAlH}_4)$  减小到 1 时还原几乎不发生。Ono 等<sup>[7]</sup>研究了  $\text{NaBH}_4\text{-AlCl}_3$  对 1-苯乙醇的催化氢解, 转化率为 85%, 选择性达到 90%。Chin 等<sup>[8]</sup>用  $\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{ClO}_4)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  在  $25^{\circ}\text{C}$ 、氮气气氛下以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂催化氢解 3-苯-2-烯-1-丙醇为 3-苯-2-烯-丙烷, 当  $\text{Ir}(\text{H}_2)(\text{ClO}_4)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  与醇的物质的量比为 1:4 时, 转化率 100%, 选择性 53%。

氢解反应是一个结构敏感的反应, 需要至少两个邻近的活性部位同时对 C—O 的 C 和 O 作用, 这种条件在固体催化剂上是易于满足的。在固体催化剂, 芳基使得 C—O 键更能靠近催化剂表面, 促进了 C—O 键的  $\sigma$  及  $\sigma^*$  轨道与过渡金属的 d 及 s、p、d 轨道之间的重叠。Pd 和 Raney Ni 是很好的氢解催化剂, 最近 Potekhin 等<sup>[9]</sup>报道了用胶状 Pd 催化剂来氢解苄醇。Co 还原吸附到活性炭表面也可形成有效的氢解催化剂<sup>[3]</sup>。

Mitsui 等<sup>[10]</sup>研究发现, 用钯催化手性的叔苯甲基氧衍生物的氢解时, 苯甲基碳上的构型会出现翻转。用 Raney Ni、Co、Cu 作催化剂时, 产物的构型保持不变。钯和镍的不同特性, 可能是由于镍对氧原子具有更高的亲合力, 当反应物吸附在镍表面上, 有利于还原剂的正面进攻。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  超导体 (Cu 为主要的催化活性组分) 在氢气存在下, 反应温度  $250^{\circ}\text{C}$  时, 对苄醇的氢解有催化作用, 转化率为 73%, 选择性为 78%<sup>[11]</sup>。在超导体 Y-Ba-Cu-O、 $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ 、CuO、Cu/SiO<sub>2</sub> 的催化作用下, 苄醇的氢解和脱氢是两个平行的反应。在  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  和  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  上, 主要发生氢解反应, 但随着反应温度的提高, 脱氢反应速度加快, 苄醛的产率增加。在 Cu/SiO<sub>2</sub> 上也有类似于  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  和  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  的趋势, 而在 CuO 上主要发生脱氢反应。

Hattori 等<sup>[12]</sup>在研究芳基酮、醛的氢解过程中发现, 用 Pd/C 作催化剂时, 反应的中间物苄醇氢解为相应的芳烃; 用 Pd-乙二胺 [Pd/C(en)] 作催化剂, 则苄醇不发生氢解, 即乙二胺使催化

苄醇氢解的 Pd/C 活性位中毒。但是, 如果将苄醇乙酰化生成相应的乙酸酯后, 又能被 Pd/C(en) 催化氢解成芳烃。Radinov 等<sup>[13]</sup>在研究维生素 D 的合成中, 将醇先转化成酸或酯, 然后选择氢解, 能得到 98% 的相应烃类。

## 1.4 影响因素

1.4.1 取代基团  $\alpha$ -取代基团的引入减缓了苄基醇氢解的速率。对于烷基系列, 反应速率的快慢取决于引入烷基的大小, 烷基越大氢解速率越小。这是由于  $\alpha$ -烷基取代物在催化剂表面吸附后, 形成的过渡态分子移动的自由度减小, 导致活化熵的减少。这在  $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苯甲醇氢解反应中,  $\beta$ -H 在较大的程度上被交换的结果中得以证实。 $\alpha$ -甲基与催化剂表面的紧密相连还加速烷基基团的离解吸附。

$\alpha$ ,  $\beta$ -双吸附物种的形成将使过渡态分子相对于始态分子有较低的活化熵, 二苯甲醇活化熵下降得更多就是由于与第二个苯基基团构成  $\pi$ -体系的扩张造成了分子更强的吸附; 三苯甲醇却表现相反, 这可能是由于反应通过另一种方式进行<sup>[10]</sup>, 避免了不利的活化熵, 使得只有一个苯基基团吸附在催化剂表面。

1.4.2 溶剂 使用极性溶剂可促进氢解反应的进行, 这与带正电荷的过渡态分子能更好地溶剂化有关。质子催化剂对于苄醇的氢解是必不可少的, 若往反应物中加入碱, 则阻碍苄基-氧键的氢解; 而强一些的酸性能促进氢解, 酸促进了氧的质子化(形成  $-\text{OH}_2^+$ ), 生成了更容易脱除的离去基团<sup>[3]</sup>。

溶剂的介电常数对苄基型醇 OH 官能团的氢解也有影响<sup>[2]</sup>。往乙醇溶剂(相对介电常数 20.6)中加入乙酸后(相对介电常数 17.0)能加快苄醇的氢解, 而加入甲酸后(相对介电常数 30.0)却抑制催化剂的活性。

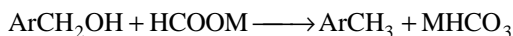
1.4.3 卤代芳烃添加剂 Marques 等<sup>[14]</sup>发现, 在反应系统中加入卤代芳烃有利于 Pd/C 上苄基醇的氢解。卤代烷烃也能促进醇的氢解, 只是反应需要很长的时间。一旦卤代芳烃消耗完, 醇的氢解反应也立即停止, 再加入卤代芳烃, 氢解反应又继续进行。这可能是由于卤代芳烃与 Pd 氧化加成生成  $\text{ArPd}^{(\text{II})}\text{X}$ , 从而促进了 Pd 对醇氢解反应的催化活性<sup>[15]</sup>。但是, 为什么只要加少量的卤代芳烃( $n(\text{醇}):n(\text{卤代芳烃})=1:0.2$ )就可促进氢解, 并且为什么卤代芳烃越易还原, 则醇也越易氢解, 这都有待于进一步研究。

## 2 催化转移氢解

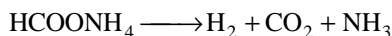
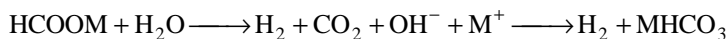
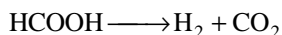
催化转移氢解(CTH)是一种重要的有机化工合成技术。与传统的分子氢氢解相比, 这种方法更方便简单, 适用于许多官能团的氢解。催化转移氢解方法由于其简单、有效, 已被许多研究者采用。

### 2.1 反应机理

以苄醇为例。在甲酸或甲酸盐存在的情况下, 苄醇的氢解反应可写成:



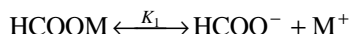
在氢的接受体不存在时, 甲酸或甲酸盐催化分解为:



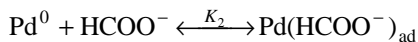
当上述氢的给体存在时, 苄醇的转移氢解有三种可能的反应历程: (1) 甲酸或甲酸盐的分解先于脱羟加氢进行, 也就是说, 苄醇的氢解是通过脱氢-加氢的途径完成的; (2) 甲酸或甲酸盐分解释放出氢气的过程与苄醇的氢解过程是并行的; (3) 甲酰基上的氢通过催化剂表面转移到受体分子使其脱羟加氢。

用分子氢作为还原剂 $\alpha$ ,  $\alpha$ -二甲基苯甲醇(含大量异丙苯)的氢解反应, 在常温常压下, 由于异丙苯的竞争吸附, 氢解的转化率低; 而用甲酸催化转移氢解则不然, 因此可以排除第一种反应历程。用  $\text{HCOONa}$  作为氢源对卤代苯进行氢解时, 在产物中不存在  $\text{NaHCO}_3$ , 这表明并行的反应历程也是不可能的<sup>[16]</sup>。因此, 氢解过程应该是一个通过催化表面的转移过程。

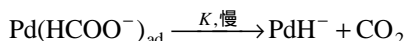
甲酸根离子是转移氢解过程中的活性组分。以甲酸钠作为氢源为例, 甲酸钠在 88% 的乙醇溶剂中时, 特别是在高浓度的情况下, 不能完全电离成  $\text{HCOO}^-$  和  $\text{Na}^+$ , 因此甲酸或甲酸盐的解离应该是转移氢解机理的第一步:



第二步可能是  $\text{HCOO}^-$  在 Pd 金属表面的吸附:



这种吸附导致离解的化学吸附, 产生  $\text{PdH}^-$  和  $\text{CO}_2$ :



活泼的  $\text{PdH}^-$  与苄醇反应生成芳烃和  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_2$  再与  $\text{MOH}$  生成  $\text{MHCO}_3$ 。在没有氢的受体存在时  $\text{CO}_2$  弱吸附在催化剂的表面, 然后脱附后扩散到气相中; 氢化物或类似氢化物的物种从介质中(水或乙醇)中攫取一个质子形成  $\text{H}_2$ , 脱离催化剂。由于  $\text{H}_2$  的溶解度很小, 很快扩散到气相中。如果氢的给体是  $\text{HCOOH}$ 、 $\text{HCOONH}_4$  或  $\text{HCOONHEt}_3$ , 那氢化物离子则分别是  $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NHEt}_3^+$ 。氘的示踪反应动力学结果表明, 甲酸根的解离化学吸附是整个过程的速率控制步<sup>[16]</sup>。

## 2.2 氢源

在多相催化剂(如  $\text{Pd/C}$ , Raney Ni)、均相催化剂(如  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )存在下, 许多氢源可用于催化氢解, 如  $\text{HCOOH}$ 、 $\text{HCOOLi}$ 、 $\text{HCOONa}$ 、 $\text{HCOOK}$ 、 $\text{HCOONH}_4$ 、环己烯、 $\text{HCOONHEt}_3$ 、二氢吡啶、四氢喹啉、甲醇、乙醇、2-丙醇、次磷酸钠等。在这些氢源中, 甲酸及甲酸盐是最重要的两种, 它们在给出氢的同时, 释放出  $\text{CO}_2$  ( $\Delta H_f(298\text{K}) = -393.51\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 由于  $\text{CO}_2$  具有很大的负生成焓的稳定分子, 因此甲酸及甲酸盐的氢容易给出。

甲酸盐是比甲酸更好的氢源。Anwer 等<sup>[17]</sup>报道用甲酸铵作催化转移加氢的氢源, 大量的苄基保护官能团能迅速有效的脱除, 如用甲酸作催化转移氢解的氢源, 在相同的条件下脱苄基的速率就要小得多。在硝基甲苯的还原中, 作为转移加氢的氢源, 甲酸钾比甲酸钠要好, 甲酸钠又比甲酸要好<sup>[18]</sup>。

对于碱金属甲酸盐, 它们给氢能力的强弱为:  $\text{Cs}^+ \approx \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+$ , 这与碱金属甲酸盐

电离产生甲酸根离子的能力有关, 与甲酸盐的电离度大小次序相一致:  $\text{HCOOCs} > \text{HCOOK} > \text{HCOONa} > \text{HCOOLi} > \text{HCOOH}$ 。对  $\alpha$ -,  $\alpha$ -二甲基苯甲醇的催化转移氢解研究表明, 稀释后的甲酸给氢能力增强, 这也可能是因为稀释的甲酸溶液电离度增大。另外, 对甲酸钾和甲酸钠来说, 醇氢解反应生成的碳酸氢盐的溶解度也可能会影响其活性。 $\text{NaHCO}_3$  的溶解度 ( $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ) 比  $\text{KHCO}_3$  的溶解度 ( $4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ) 小, 未及时溶解的  $\text{NaHCO}_3$  部分覆盖在催化剂表面从而间接影响了还原活性。对于  $\text{HCOONH}_4$ 、 $\text{HCOONHEt}_3$ , 它们的给氢能力为  $\text{HCOONH}_4 > \text{HCOONHEt}_3 > \text{HCOOH}$ 。若在  $\text{HCOOLi}$  中加入一定量的  $\text{CH}_3\text{COOK}$ , 反应初始速率从  $\text{HCOOLi}$  的  $31.4 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  增大到  $46.1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  ( $\text{HCOOK}$  为  $65.4 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) [16]。

用环己烯为氢源、 $\text{Pd/C}$  为催化剂时, 单纯的脂肪醇不能加氢到相应的烷烃, 但在有一个芳基官能团存在的情况下就能进行氢解反应[19], 加入三氯化铝能促进反应的进行。

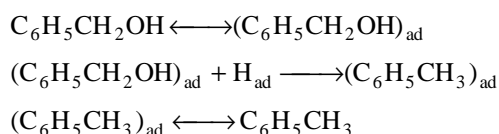
### 2.3 催化剂的活化

$\text{Pd/C}$  催化剂经还原处理后, 性能非常活泼, 很容易吸附  $\text{O}_2$  和其它的气体, 从而会使活性受到影响。因此在加入反应物前, 须用氢源对催化剂进行活化处理, 以除去催化剂表面的一些杂质, 提高催化活性。因此在催化反应时要控制试剂的加入顺序, 一般是先将氢源化合物溶于溶剂中, 然后加入催化剂, 活化 30s 后加入反应物 (氢的受体)。

## 3 电化学氢解

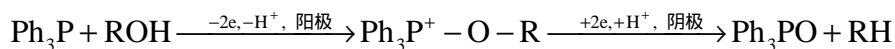
苯乙醇具有苯环和羟基两个活性中心, 有着不同的电化学性能, 近年来醇的电化学氢解引起了电化学工作者的兴趣。

苯乙醇与  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  混合后的电解液, 在室温、氩气气氛下, 分别用  $\text{Pt}$  或  $\text{Pd}$  作工作电极电解, 都得到了产物甲苯[20,21]。但甲苯只在金属  $\text{Pd}$  或  $\text{Pt}$  电极的氢吸附区检测到, 这表明苯乙醇氢解成甲苯所必需的是  $\text{H}_{\text{ad}}$  物种而不是分子氢。苯乙醇在电极上氢解的过程为:



电解产物还与电极的性质有关,  $\text{Pd}$  和  $\text{Pt}$  电极在电还原过程中表现出不同的催化活性。用  $\text{Pt}$  电极时, 能对羟基和苯环同时加氢; 而在  $\text{Pd}$  电极上, 苯环的加氢还原过程并不明显。

Maeda 等[22]研究了室温下以  $\text{CH}_3\text{CN}$  为溶剂,  $\text{Ph}_3\text{P}$  或  $(\text{PhO})_3\text{P-Et}_4\text{NBr}$  为电解质, 石墨为电极时醇的双电解过程:



用这种方法不仅可将苄基型醇, 而且还可将一些在温和条件下不易氢解的脂肪醇一步电解为相应的烷烃。

## 4 结语

对于苄基型醇的催化氢解, 用传统的  $\text{Pd/C}$  直接催化氢解方法, 虽然氢气作氢源, 价格便宜, 而且反应产物的提纯简单, 但其  $\text{Pd}$  的负载量大, 催化剂成本高, 难以工业化应用。卤代芳烃的加入对降低  $\text{Pd}$  的负载量, 发挥低负载量  $\text{Pd/C}$  的催化氢解作用起到了显著的促进作用, 因此研

究卤代芳烃在其中的作用具有重要意义。催化转移氢解选择性高, 反应条件温和。由于利用了甲酸或甲酸盐作为氢源, 对反应装置有一定的腐蚀性, 如果对反应装置的耐腐蚀性要求不高, 这将是工业上催化氢解苄基型醇的一条很好的途径。电化学氢解苄基型醇是近些年发展起来的新技术, 对苯环和羟基相互间电化学性能影响的研究将有推动作用, 但醇双电解机理的进一步阐明以及其在生物方面的应用有待于今后不断深化。

#### 参考文献

- [1] Kieboom A P G, De Kreuk J F, Van Bekkum H. J. Catal., 1971, 20(1):58~66.
- [2] Takagi H, Isoda T, Kusakabe K et al. Prepr.Symp. -Am.Chem.Soc.,Div.Fuel Chem., 2000, 45(2):230~233.
- [3] Wei G, Christine C A, Trevor W H et al. Inorg. Chimi Acta,1997, 261(2):197~200.
- [4] Ranade V S, Prins R. Chem. Eur. J., 2000, 6(2):313~320.
- [5] Meschke R W, Walter H H. J. Org. Chem., 1960, 25(1):137~140.
- [6] Brewster J H, Bayer H O, Osman S F. J. Org. Chem., 1964, 29(1):110~115.
- [7] Ono A, Maruyama T, Suzuki N. Synth. Commun., 1987, 17(8):1001~1005.
- [8] Chin C S, Shin J H, Kim J B. J. Organomet. Chem., 1988, 356(3):381~388.
- [9] Potekhin V V, Matsura V A, Ukraintsev V B. Russ.J.Gen.Chem.,2000, 70(6):828~831.
- [10] Mitsui S, Kudo Y, Kobayashi M. Tetrahedron, 1969, 25(9):1921~1927.
- [11] Kozma B, Wojnarovits I, Dekany I. React. Kinet. Catal. Lett., 1996, 59(2):285~293.
- [12] Hattori K, Sajiki H, Hirota K. Tetrahedron, 2001, 57(23):4817~4824.
- [13] Radinov R, Hutchings S D, Tetrahedron Lett., 1999, 40(51):8955~8960.
- [14] Marques C A, Selva M, Tundo P. J. Org. Chem., 1995, 60(8):2430~2435.
- [15] Kochi J K. Organometallic Mechanisms and Catalysis. New York:Academic Press,1978:156~177, 374~432.
- [16] Rajagopal S, Spatola A F. J. Org. Chem., 1995, 60(5):1347~1355.
- [17] Anwer M K, Spatola A F. Syn., 1980,11:929~932.
- [18] Wiener H, Blum J, Sasson Y. J. Org. Chem., 1991, 56(14):4481~4486.
- [19] Olah G A, Prakash G K S. Syn., 1978,5:397~398.
- [20] Souto R M, Rodriguez J L, Pastor G. Electrochimica Acta, 2000, 45(10):1645~1653.
- [21] Rodriguez J L, Pastor E. Electrochimica Acta, 2000,45(25-26):4279~4289.
- [22] Maeda H, Maki T, Eguchi K et al. Tetrahedron Lett., 1994,35(24):4129~4132.